工業用吸着剤の製造法に関する研究

——石炭を原料とする活性炭の製造法——

—昭和47年10月6日受理—

北海道工業開発試験所 石橋 一二・野田 良男
三井 茂夫

1. まえがき

近年、各種の鉱工業の発展は急激な環境汚染をもたらし、さまざまな形の公害が発生している。われわれはこれらの公害防止を目的として、従来から空気浄化、溶剤回収、脱臭などに優れた吸着性を有する活性炭、とくに液相用活性炭の製造法について検討を行ってきた。液相用活性炭として要求される重要な性質の一つとしては単に表面積の大きいばかりでなく、吸着質の孔内の拡散速度が大きく、かつ高分子量物質をも吸着できる数十Å以上の比較的大きい細孔の多いことが指摘されている¹⁾²⁾。しかし活性炭の性能は原料の種類、炭化および賦活工程により著しく左右されるため必ずしも目的とする品質の製品が得られず、とくに製造条件と活性炭の物性との関連性については研究例³⁾は少ない。また従来の研究では工業化への装置的配慮、および原料供給を勘案した研究が少なく、したがって基礎実験で優れた性能の製品が得られても工業化を行なう段階で予想される製品ができない場合が多い。われわれは工業用吸着剤としての液相用活性炭製造法として、各種の原料を使用し、当所における無煙燃料製造中間試験（昭和37年）以来の流動層技術を用いた炭化、および水蒸気賦活による活性炭の製造を試みてきた。とくに炭化は従来の方法と異なり、不活性ガス中でなく空気で行なったため、燃焼熱で反応温度を制御維持できる特徴をもち処理が非常に簡単で経済的であり、また結果としてマクロポアの発達した液相用（メチレンブルー、DBSなどは半径1000Å以上のマクロ孔はあまり必要でない）として比較的吸着質の分子径の大きなものにも適用できると考えられる活性炭を製造できる見通しを得た。本報では、非粘結炭、弱粘結炭を原料とし、吸着剤の充填層中における拡散抵抗をも考慮して、粒径0.5~1.0mmの破碎活性炭の製造を検討した。

2. 実験

2-1 試料調整および炭化方法

実験に供した石炭は、太平洋炭（非粘結炭）、幌内炭（弱粘結炭）、砂川8番上層炭（弱粘結炭）の3炭種である。これらをロータリードライヤーで水分含有率5%程度に乾燥し、粒径2mm以下のものを使用した。Table 1 に工業分析値を示す。

Table 1 Proximate analysis of coal samples

Coal Sample	Moisture (%)	Ash (%)	VM (%)	FC (%)	B. No.
Taiheiyo	5.31	7.90	45.60	41.19	—
Horonai	2.59	5.49	46.70	45.52	—
Sunagawa Upper seam No.8	3.10	6.70	42.20	48.00	5.0

VM: Volatile matter, FC: Fixed carbon, B. No.: Swelling Index

炭化には、自然式攪拌流動炭化炉（レトルトの径155mm、高さ750mm）を用いた⁴⁾。装置の概略をFig. 1 に示す。分散板の開口比0.5%、穴径1.0mm、攪拌機回転数16rpmである。

原料としての太平洋炭は600°Cおよび800°C、幌内炭は460°C、砂川8番上層炭は430°Cで炭化し、粒径0.5~1.0mmに整粒して賦活用炭化物（以下、炭化物と略す）とした。炭化物の性状をTable 2 に示した。

2-2 賦活装置および賦活方法

賦活装置は、内径40mm、高さ600mmの透明石英管で中心部に石英製分散板を有し、外熱で温度制御する回分式流動炉である。賦活温度は700~900°C、賦活ガスは水蒸気で、蒸気供給量は1.5g/minとし、毎回40gの炭化物を賦活した。Fig. 2 に実験装置の概略を示した。

賦活方法は、まず炭化物を上部試料口より投入する。続いて窒素ガスを装置下部より送入し炭化物が流動状態を保つようにその流量を調整する。次に炭化物を温度調節によって約30分で所定の温度まで昇温し、

Fig. 1 Schematic diagram of carbonization apparatus with continuous fluidized bed

この時流動化ガスをただちに過熱水蒸気に変換する。反応終了後、再び窒素ガスに切換え上部より挿入した熱電対保護管を引き上げることによって下部の試料受器に賦活物を得ることができる。使用した反応炉の消費電力は、約 4.5kW/hr である。蒸気発生量は、ボイラーの加熱電流電圧によって制御した。

2-3 メチレンブルー吸着能

メチレンブルー溶液の調整は JIS K 1470 に準拠した。試料 0.2 g に濃度 300mg/l のメチレンブルー溶液の適当量を入れ30分振とう後、分光光度計によって波長 665m μ における吸光度を求め残存濃度より逆算して吸着量を求め mg/g によって表示した。

Fig. 2 Schematic diagram of activation apparatus with batchwise fluidized bed

(1) 内部表面積

柴田化学製 SA-200 により液体窒素温度における窒素の吸着等温線を求めて、B. E. T. 式より内部表面積を算出した。

(2) 細孔分布

測定には、イタリア、カルロエルバ社製水銀ポロシメーターを用いた。細孔半径 r (Å) に水銀を押し込むに必要な圧力を p とし、水銀の接触角を 130°, 細孔を円筒と仮定すれば、 $r = 75,000/p$ となり、圧力範囲 1~1,000kg/cm² で 75~75,000Å 範囲の細孔分布を求めることができる。

(3) カラメル脱色率

カラメル脱色率は、JIS K 1470 によって行なった。

3. 結果および考察

3-1 炭化

Table 2 Proximate analysis of carbonized materials

Coal sample	Carbonization temperature (°C)	Moisture (%)	Ash (%)	VM (%)	FC (%)	Yield (%)	Surface area (m ² /g)
Taiheiyo	600	2.25	16.15	17.27	64.38	47	51
Taiheiyo	800	2.21	21.81	8.41	67.58	35	17
Horonai	460	4.19	6.70	28.75	60.36	63	23
Sunagawa	430	1.92	7.50	32.74	58.29	80	22

VM: Volatile matter, FC: Fixed carbon, B. No.: Swelling Index

本実験での流動層の操作方法としては、まず約 250°C の空気を流動層に送り、炉内がほぼ 200°C になってから原料を送入する。反応が始まったところで常温空気に切り換え、所定の層内温度まで昇温する。この場合の温度制御は、温度調節器とこれに連動してスクリューフフィーダーの回転数を変えるモータとの組合せによる給炭量制御の方式によった。このようにして石炭のプラスチックゾーンで発生する低分子物と酸素による酸化熱を利用して反応温度を維持し炭化を行なったので、処理が簡単であり、経済性が良い。また炭化温度は太平洋炭を除き粘着性をもつ他の石炭は炭化中に粘着が起こるため乾留温度に限界がある。各石炭について、太平洋炭では 600°C、幌内炭では 460°C、砂川 8 番上層炭では 430°C 炭化を行なった。

これとは別に並列 2 段の流動層を用い、太平洋炭をさらに高温の 350~900°C で炭化することを試みた⁵⁾。1 段目は前と同様に給炭量制御方式で 350~500°C に制御した。2 段目は空気量制御方式で 500~900°C まで昇温した。参考までにこの 800°C 炭化物も賦活を行なった。

3-2 賦 活

3-2-1 賦活時間と収率

賦活温度、700, 800, 850, および 900°C における各

Fig. 3 Correlation between yield of activated chars Y and reaction time θ

炭化物の賦活時間 θ と収率 Y の関係を Fig. 3, Fig. 4 に示す。太平洋炭では、600°C 炭化物が 800°C 炭化物に比べやや反応速度が大きく、幌内炭は太平洋 600°C 炭化物の場合とほぼ同様であり、砂川 8 番上層炭では、いずれのものより反応速度が小さい。

次に賦活過程における炭素と水蒸気の反応は、Fig.

Fig. 4 Correlation between yield of activated chars Y and reaction time θ

Fig. 5. Correlation between apparent rate constant and reciprocal of absolute reaction temperature

3, 4 に示したように実験的には,

$$Y/Y_0 = Ae^{-R\theta}$$

で表わされる。ここで Y は賦活物重量, Y_0 は炭化物重量, A は定数, θ は賦活時間, R は見かけ反応速度定数である。 $\theta=0$ で $Y/Y_0=1$ であるので, Y/Y_0 は $e^{-R\theta}$ となる。上式より R を求め, そのアルニウスプロット (Fig. 6) から, 見かけの活性化エネルギーを算出した結果, 太平洋 600°C 炭化物 18.0 kcal/mol, 同 800°C 炭化物では 20.0 kcal/mol, 幌内炭炭化物 23.6 kcal/mol, 砂川 8 番上層炭炭化物では 23.5 kcal/mol, となった。

炭素質の水蒸気との反応における見かけの活性化エネルギーは, グラファイトでは 50~59 kcal/mol (いずれも低温領域における値⁹⁷⁾、木炭で 41 kcal/mol⁹⁸、フェノールホルムアルデヒド樹脂炭で 43 kcal/mol⁹⁹、三池炭を原料とした場合 37.6 kcal/mol³⁰ に比べ本報の値は半分程度である。

3-2-2 賦活時間と賦活物の吸着特性

各賦活温度における, 賦活時間 θ とメチレンブルー吸着能, $M.B.$, 内部表面積 S との関係を図 6~9 に示す。メチレンブルー吸着能, 内部表面積とも賦活時間とともに増加し最大値を示したのち減少する。各賦活物のメチレンブルー吸着能, 内部表面積およびカラメル脱色率 c. v. の最大値とこれらに対応する賦活時間を賦活温度 900°C の場合について示すと Table

3 となり, とくに砂川 8 番上層炭化物が良好な結果を示した。また賦活温度を上げるとメチレンブルー吸着

Fig. 7 Correlation between methylene blue adsorbability and reaction time

Fig. 6 Correlation between methylene blue adsorbability and reaction time

Fig. 8 Correlation between internal surface area and reaction time

Fig. 9 Correlation between internal surface area and reaction time

能などの最大値をうるに必要な賦活時間が短くなる。さらに賦活物のメチレンブルー吸着能と内部表面積は、賦活温度に関係なくほぼ一定の最大値を示したのち減少した。ここで注目すべきは、いずれの場合も賦活時間は 900°C の場合 1 時間以内で、流動層のほうが従来法のロータリーキルンに比べて固体～気体の接触

状態、伝熱がよいため賦活時間が短いと考えられた。

次に Fig. 10 に砂川 8 番上層炭の炭化物を賦活した場合の賦活時間 θ と灰分含有率の関係を示す。前述の

Fig. 10 Correlation between ash content of activated char and reaction time θ

メチレンブルー吸着能が最大値を示す賦活温度および時間で灰分含有率がいずれの場合も約 30% にも及ぶことがわかる。このような最大値の存在は賦活物中に残存する灰分の影響と思われる。

前述の炭化物種類による賦活速度の違いの一因として、この灰分の影響も考えられる。事実、北川³⁾ は三池炭を塩酸処理し灰分中の Fe_2O_3 、 CaCO_3 を除去したものが賦活速度が小さく、生成活性炭の内部表面積が大きいのなど非炭素質の除去効果を指摘している。

Table 3 Adsorption characteristics of activated carbons produced under optimum condition

Sample	Carbonization temperature (°C)	Activation time (min)	Adsorption amount of methylene blue (mg/g)	Caramel value (%)	Total surface area (m²/g)	Methylene blue accessible area (m²/g)	Accessible area of total surface (%)
Taiheiyo	600	30	198	86	570	410	71.9
Taiheiyo	800	40	162	90	580	420	72.4
Horonai	460	25	250	91	850	520	61.2
Sunagawa Upper seam No. 8	430	60	293	95	1380	820	59.4
CAL	—	—	200	87	1000	675	67.5

Activation temperature: 900°C

次に単位表面積当りのメチンブルー吸着能 $\zeta (=MB/S)$ と賦活時間 θ との関係を賦活温度 900°C の場合について求めると Fig. 11 のように、 ζ は賦活時間と

Sample: ●: S-430, ◐: H-460, ◑: T-600, ○: T-800

Fig. 11 Correlation between methylene blue adsorbability per unit surface area ζ and reaction time θ

ともに増加するが、ある賦活時間後ほぼ一定になる。このように内部表面積が減少しても ζ が一定であることは、浦野ら¹⁰⁾によれば、DBS、メチレンブルーなど比較的大きな分子径の吸着は賦活時間が長くなるにつれて増加する。すなわち、大きな分子径に働く半径10~20Åの比較的大きな細孔が著しく増加し、メチレンブルー吸着では半径75Å以下の細孔が重要なことを指摘していることから上記のことがらうなずける。

3-2-2 メチレンブルー吸着能と内部表面積

各賦活物のメチレンブルー吸着能と内部表面積の関係で、賦活温度 900°C の例を Fig. 12 に示す。各炭化物からの賦活物について、いずれも直線関係が成立し、その直線の勾配は同一である。この勾配の傾きからメチレンブルー1分子の占める表面積を求めると188Å²となる。この値はGraham¹¹⁾が均一非多孔性炭素グラフオンについて得た値197Å²と数%の誤差内で一致している。これらの結果は、活性炭の場合もメチレンブルーが選択性のない単純な物理吸着をしているとすれば理解できる。また Fig. 13 の直線をそれぞれメチレンブルー吸着能零に外挿すると、メチレンブルー分子が吸着しない内部表面積が得られるが、Graham¹¹⁾によると、これは直径13Å以下の細孔によるものである。したがって、少なくともメチレンブルーが吸着できる表面積 S_M は全表面積 S_T の一部で

●: T-600, ◐: T-800, ◑: H-460, ○: S-430, activation temperature: 900°C

Fig. 12 Correlation between methylene blue adsorbability and internal surface area

Fig. 13 Wedge-type pore model for the development of surface area of carbonized material in activation

あり S_M/S_T によってその割合が示される。Table 3にはこれらの値も示してある。さらにGraham¹¹⁾によると、たとえば全表面積が同じであってもメチレンブルー吸着能が大きく異なる場合があるので、 S_M/S_T は活性炭の特性を示す指標となるものと思われる。また Fig. 12 より直径13Å以下の細孔が占める内部表面積は、少なくとも賦活温度900°Cの場合、炭化および賦活条件よりむしろ原料物質に左右されることが推察され、原料物質の選択が重要なことがわかった。

なお少なくとも Fig. 12 の結果はモデル的には、Fig. 13 に示すように、くさび型細孔が相似型をたもって拡大されるとすると理解できる。細孔の拡大にしたがって、メチレンブルーの吸着に有効な表面積は増加するが、13Å以下の細孔の占める表面積は常に一定に保たれるからである。後述の賦活にともなう細孔容

積の増加は定性的にこれを支持している。

3-2-4 細孔分布

Fig. 14 に炭化物の半径 $75 \sim 75,000 \text{ \AA}$ の細孔分布を示す。本炭化物のこの部分の細孔容積は $0.3 \sim 0.9 \text{ ml/g}$ であり、不活性ガス気流中の石炭炭化物の値 $0.05 \sim 0.2 \text{ ml/g}^{(3)(12)}$ に比しはるかに大きい。このことは、すでに述べたように本炭化物の賦活時間が従来のロータリーキルンなどより小さいことから予想され

たが、その原因としては本報では流動炭化に際し空気を使用したため、従来の不活性ガス中の炭化の場合と異なり、酸素酸化による細孔拡大が進行したためと考えられる。このような炭化物を原料とする本賦活生成物の半径 $75 \sim 75,000$ の細孔容積は $0.8 \sim 2.0 \text{ ml/g}$ であり、炭化物に比べ $1.5 \sim 3.0$ 倍に達し、市販液相用活性 0.45 ml/g を上回り、北川³⁾ の製品と同等またはそれ以上の製品を得た。すでに緒言で述べたように、

Fig. 14 Pore distribution curve for carbonized materials

Fig. 15 Pore distribution curve for activation products

A: No. 4, B: No. 9, C: No. 8 Lower, D: No. 8 Upper, E: No. 10, F: No. 11
Activation temperature: 900°C

Fig. 16 Correlation between methylene blue adsorbability and reaction time on activated chars from various coal seams

半径数十Å以上の累積細孔容積の大なることは液相用活性炭として重要な性質と考えられる（ただし被吸着質の分子径によっては半径75Å以上の細孔は余り重要でないこともある¹⁰⁾）。本試作活性炭はその特性を具備することは明らかである。

4. 炭層別砂川炭の賦活

企業化を考慮する場合に安定した品質の活性炭が供給されることが重要である。本実験では砂川炭を原料とした場合を想定し各炭層別の石炭を原料とする活性炭化を行ない、主にメチレンブルー吸着能試験を行な

った。原炭および炭化物の工業分析値と性状を Table 4, 5 に、また Fig. 17 にメチレンブルー吸着能と賦活時間の関係で賦活温度 900°C の例を示した。この賦活温度における収率とメチレンブルー吸着能は、それぞれ 30~40%, 200~300mg/g 程度で前述の実験に使用した 8 番上層炭とほぼ近似した結果となり活性炭原料として十分使用できることがわかった。なお選炭機を経由した一般炭としての砂川炭についても、工藤ら¹³⁾によると本実験のと近似した成果が得られた。

なお試料石炭の提供ならびに実験に協力された三井鉱山(株)はじめ太平洋炭砒(株)および北海道炭砒(株)の各社に、また本報文については当所第2部長佐藤俊夫博士の全般的な討論を頂き、深く謝意を表する。

文 献

- 1) H. J. Fronwalt & R. A. Hutchins, *Chem. Eng.*, **73**, 179 (1966)
- 2) 矢上, 工化, **72**, 381 (1970)
- 3) 北川, 工化, **74**, 1981 (1971)
- 4) 工藤, 高崎, 三井, 佐々木, 日化第24年会要旨集, p.1939 (1971)

Table 4 Proximate analysis of Sunagawa coal seam

Coal seam	Moisture (%)	Ash (%)	VM (%)	FC (%)	B. No.
No.8 upper	3.10	6.70	42.20	48.00	5.0
No.8 lower	2.30	8.10	41.90	47.70	5.0
No.9	2.80	4.50	45.10	47.60	3.5
No.10	3.00	7.90	42.10	47.00	5.5
No.11	3.30	6.00	41.90	48.80	5.5

VM: Volatile matter, FC: Fixed carbon, B. No.: Swelling Index

Table 5 Proximate analysis of Sunagawa coal seam

Coal seam	Carbonization temperature (°C)	Yield (%)	Moisture (%)	Ash (%)	VM (%)	FC (%)	Surface area (m ² /g)
No.8 upper	430	80	1.92	7.50	32.74	58.25	2.2
No.8 lower	430	80	1.73	7.18	32.45	58.64	1.8
No.9	430	82	1.79	4.86	32.35	61.00	1.4
No.10	430	82	2.12	7.59	30.56	59.73	1.9
No.11	495	80	2.34	6.60	32.03	59.03	2.4

VM: Volatile matter, FC: Fixed carbon, B. No.: Swelling Index

- 5) 新川, 本間, 三井, 化工第35年会要旨集, p. 37 (1970)
- 6) M. A. Mayers, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1879 (1934)
- 7) L. G. Overholser & J. P. Blakely, *Carbon*, **2**, 385 (1965)
- 8) D. G. Edwards, R. York, J. Tracht, P. E. Loveday & F. P. Williams, *Proc. Conf. Carbon*, 5th, 265 (1961)
- 9) 北川, 結城, 真田, 工化, **73**, 2100 (1970)
- 10) 浦野, 加藤, 日化, **No. 1**, 103 (1972)
- 11) D. Graham, *J. Phys. Chem.*, **59**, 896 (1955)
- 12) 戸田, 豊田, 本田, 畑見, 吉田, 燃協誌, **48**, 512 (1969)
- 13) 工藤, 細田, 三井, 奈良, 辰元, 佐々木, 小松, 日化春季26年会要旨集, p. 1690

Studies on the Production of Active Carbon from Coals by Fluidized Bed Reactors

by Katsuji Ishibashi, Yoshio Noda & Shigeo Mitsui

(Government Industrial Development Laboratory, Hokaido)

SYNOPSIS: —The present investigation concerns with a manufacturing method of active carbon especially for liquid systems from coals by utilizing fluidized bed technique both for carbonization and activation.

Various coals in Hokkaido, i. e., Taiheiyo (non-coking) coal, Horonai (weak-coking) coal and Sunagawa (weak-coking) coal were used as raw materials.

Temperature of the carbonization reactor of 155mm I. D. was self-sustained at a level between 400 and 900°C by utilizing heat evolved by the partial combustion of sample coals with air used as a fluidizing medium. Total pore volume of the produced chars was in a range between 0.3 and 0.8ml/g, which were much bigger than those of conventional chars (0.05~0.2ml/g) produced by thermal decomposition in an inert atmosphere.

The produced chars were then activated by steam at a temperature between 700 and 900°C in a quartz tube reactor of 40mm I. D. electrically heated. Required activation times at 900°C for the present chars were less than one hour, which were shorter than those for the conventional chars. Total pore volume of active carbon produced increased 1.5~3 times of that of the chars and was found to be bigger than that of a commercial active carbon for liquid systems.

A plot of the surface area against methylene blue adsorbability gave a straight line with the same slope for each activation product. Furthermore, the surface area occupied by micro-pores into which methylene blue molecules were impossible to penetrate was found to be constant regardless of carbonization and activation processes. Selection of raw material was thus found to be primarily important on the production of active carbon.

Since best result was obtained on a coal from the upper coal seam No. 8 of Sunagawa, further investigation was performed on several coals from different coal seams of Sunagawa. It was found that each activation product had high methylene blue adsorbability of 200~290mg/g and large surface area of 800~1,330m²/g. Therefore, Sunagawa coal was justified as a steady source for the mass production of active carbon of high quality.